

Ambivalentes Verhalten in α -Stellung lithierter Phosphane gegenüber Elektrophilen

Rolf Appel*, Gerhard Haubrich und Falk Knoch

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

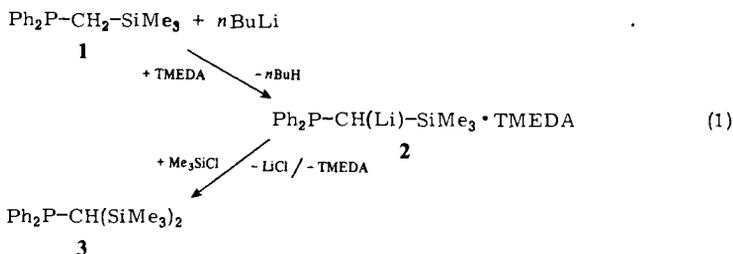
Eingegangen am 13. Juli 1983

Die Umsetzung des Diphenyl(trimethylsilylmethyl)phosphans (**1**) mit *n*-Butyllithium ergibt das Lithiummethanid **2**, welches mit Chlortrimethylsilan zu [Bis(trimethylsilyl)methyl]diphenylphosphan (**3**) reagiert. Erneute Lithiierung liefert die ambivalente Zwischenstufe **4**, deren Substitutionsreaktionen unter P-Verknüpfung zu Methylenphosphoranen verlaufen. Auf diesem Wege lassen sich die *P*-Phosphinophosphorane **6a**–**c**, die *P*-Alkylphosphorane **6d**–**i** und erstmalig auch die *P*-Acylphosphorane **6j**–**l** synthetisieren. Die Konstitution von **8a** in Lösung wird seiner prototropen Feststruktur **9** gegenübergestellt. Ferner wird die Thermolyse des *P*-Phosphinophosphorans **10** diskutiert.

Ambivalent Reactions of Phosphanes Metallated in α -Position with *n*-Butyllithium

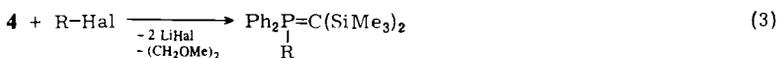
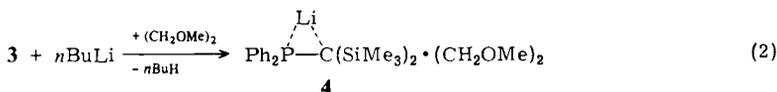
The reaction of diphenyl(trimethylsilylmethyl)phosphane (**1**) with *n*-butyllithium yields the lithium methanide **2**, which reacts with chlorotrimethylsilane to form [bis(trimethylsilyl)methyl]diphenylphosphane (**3**). Repeated lithiation yields the ambivalent intermediate **4**, whose substitution reactions proceed *via* P-linkage to the methylenephosphoranes. This pathway allows the synthesis of the *P*-phosphinophosphoranes **6a**–**c**, the *P*-alkylphosphoranes **6d**–**i**, and for the first time the *P*-acylphosphoranes **6j**–**l**. The constitution of **8a** in solution is compared to the prototropic solid structure **9**. Additionally the thermolysis of the *P*-phosphinophosphorane **10** is discussed.

Bei unseren Untersuchungen im Rahmen des Zweikomponentensystems tertiäres Phosphan/Tetrachlorkohlenstoff¹⁾ fanden Diphenylalkylphosphane mit α -ständigen Trimethylsilylfunktionen aufgrund der delokalierenden Eigenschaften dieser Gruppe in den letzten Jahren verstärktes Interesse^{2,3)}. Das Diphenyl(trimethylsilylmethyl)phosphan (**1**)^{4,5)} läßt sich leicht mit *n*-Butyllithium in Tetramethylethylendiamin (TMEDA)



zum Lithiummethanid **2** metallieren und durch anschließende Zugabe von Chlortrimethylsilan in [Bis(trimethylsilyl)methyl]diphenylphosphan (**3**) überführen.

Die Lithiierung des Phosphan **3** erfordert, vermutlich aus sterischen Gründen, drastischere Reaktionsbedingungen. In Ethylenglycoldimethylether (Monoglyme) gelingt sie dennoch quantitativ. Das Metallierungsprodukt **4**^{5,6} erweist sich gegenüber elektrophilen Substraten als ambivalent, wobei nur das kleinste aller Elektrophile, das Proton, am C-Atom reagiert und sich das Phosphan **3** zurückbildet. In allen anderen von uns untersuchten Fällen findet die Verknüpfung am Phosphor unter Ausbildung einer Alkyldenphosphoran-Struktur statt.



	5a-l			6a-l		
5, 6	a	b	c	d	e	f
R	Ph ₂ P	<i>t</i> Bu ₂ P	(<i>c</i> -C ₆ H ₁₁) ₂ P	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇
Hal	Cl	Cl	Cl	I	Br	Br
5, 6	g	h	i	j	k	l
R	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ SiMe ₃	PhC(O)	<i>t</i> BuC(O)	MesitylC(O)
Hal	Br	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl

Die Strukturen von **6a–i** sind durch NMR-spektroskopische Befunde gesichert. Die P-P-Kopplungen im ³¹P-NMR-Spektrum der *P*-Phosphinophosphorane **6a–c** liegen mit Werten zwischen 280 und 370 Hz im erwarteten Bereich und stimmen mit Literatur-

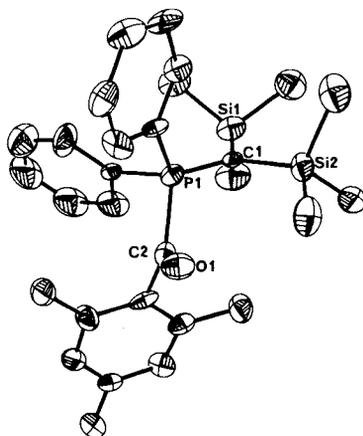


Abb. 1. Molekülstruktur von **6l** (ohne H-Atome)

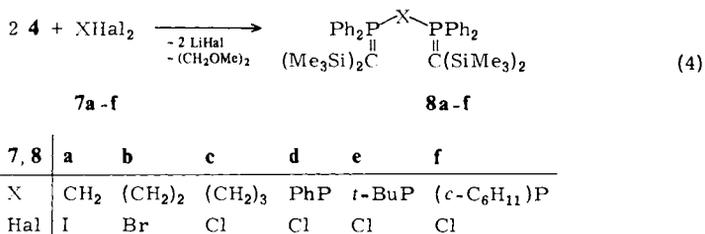
werten^{7,8)} überein. Eine P-C-Verknüpfung ist dadurch mit Sicherheit auszuschließen. Die Konstitution von **6l** ist durch eine Röntgenbeugungsanalyse belegt.

Tab. 1. Ausgewählte Abstände und Winkel in **6l** (Standardabweichungen in Klammern)

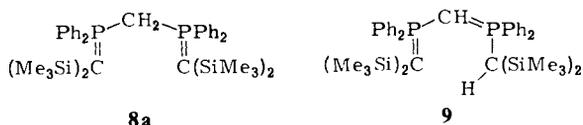
Abstände	(pm)	Winkel	(°)
P1-C1	169.4(9)	C1-P1-C2	116.0(4)
P1-C2	192.0(10)	P1-C1-Si1	121.9(5)
C2-O1	121.9(12)	P1-C1-Si2	119.8(5)
C1-Si1	185.8(9)	Si1-C1-Si2	117.9(5)
C1-Si2	185.1(9)	P1-C2-O1	117.4(7)
C2-C10	150.5(13)		

Da sich die beiden Vertreter **6j, k** weder in ihrem chemischen Verhalten noch spektroskopisch von **6l** nennenswert unterscheiden, darf es als gesichert gelten, daß neben den von *Issleib* und *Löw*⁹⁾ erstmalig beschriebenen *P*-Acyolphosphanen auch die *P*-Acyolphosphorane eine definierte Verbindungsklasse darstellen. Ihre thermische Stabilität erscheint vor allem wegen der Nachbarschaft zweier positiv polarisierter Zentren als recht erstaunlich. **6l** läßt sich sogar unzersetzt bis zum Schmelzpunkt (108°C) erhitzen. Austauschreaktionen nach Wittig konnten wir nicht beobachten, weder inter- noch intramolekular. Dies gilt auch für die Phosphorane **6**, die selbst mit reaktiven Carbonylkomponenten (Benzaldehyd, *p*-Nitrobenzaldehyd) keine Reaktion eingehen. Daraus muß auf einen wenig ausgeprägten Ylid-Charakter geschlossen werden.

In Fortführung der Synthesen verbrückter Diphosphorane nach Gl. (4)⁶⁾ konnten inzwischen weitere Vertreter dieser Substanzklasse dargestellt werden.



Zu einem unerwarteten Resultat führte die Röntgenbeugungsanalyse des methylenverbrückten Doppelylids **8a**. Während das Singulett bei 18.7 ppm im ³¹P-NMR und außerdem zwei unterschiedliche Signale für die Trimethylsilyl-Gruppe im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum (je zwei Gruppen cisoid und transoid zum P-C-P-Gerüst) mit der nach Gl. (4) geforderten Lösungsstruktur übereinstimmen, besitzt **8a** laut Röntgenbeugungsanalyse das konjugierte Doppelbindungssystem der Formel **9**.



^{31}P -spektroskopische Untersuchungen zeigen indes, daß **8a** bei Temperaturen unter 10°C als **9** aus *n*-Hexan kristallisiert gewonnen werden und in dieser Form bei Raumtemperatur längere Zeit aufbewahrt werden kann. Bringt man diese Kristalle bei Raumtemperatur in Lösung, findet eine spontane Umwandlung in die oberhalb von 10°C bevorzugte Form **8a** statt. Tieftemperaturmessungen unterhalb von 10°C zeigen das für Struktur **9** erwartete Doppeldublett (19.2 und 19.8 ppm; $J_{\text{PCP}} = 5.6$ Hz). Hochtemperaturmessungen bis zu 110°C führen hingegen nicht zu einer Aufspaltung des ober-

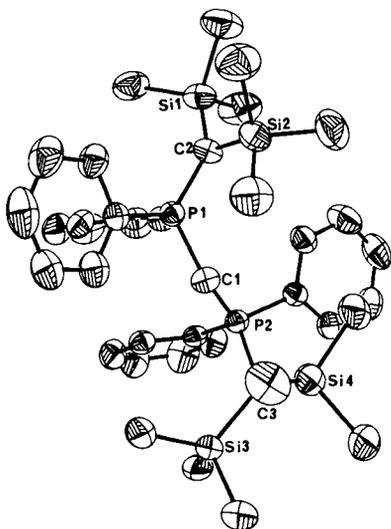


Abb. 2. Molekülstruktur von **9** (ohne H-Atome)

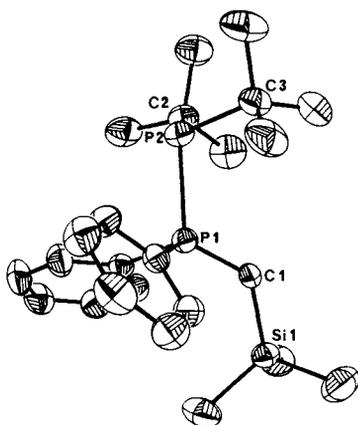


Abb. 3. Molekülstruktur von **10** (ohne H-Atome)

Tab. 2. Ausgewählte Abstände und Winkel in **9** (Standardabweichungen in Klammern)

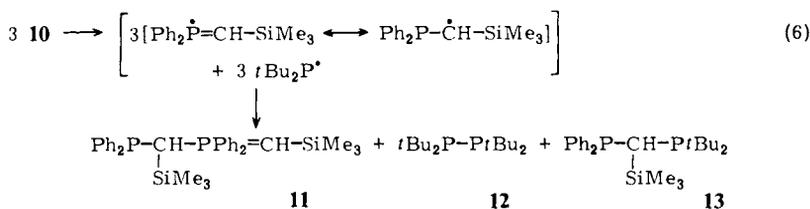
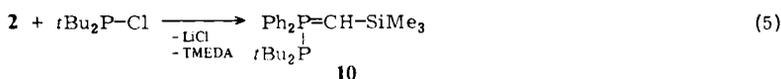
Abstände	(pm)	Winkel	($^\circ$)
P1 – C1	176.2(4)	P1 – C1 – P2	135.2(2)
P2 – C1	169.3(4)	P1 – C2 – Si1	124.2(2)
P1 – C2	169.9(4)	P1 – C2 – Si2	116.5(2)
P2 – C3	182.1(4)	P2 – C3 – Si3	118.3(2)
C2 – Si1	183.4(4)	P2 – C3 – Si4	114.5(2)
C2 – Si2	185.0(4)	Si1 – C2 – Si2	119.0(2)
C3 – Si3	189.9(4)	Si3 – C3 – Si4	115.9(2)
C3 – Si4	190.7(4)		

Tab. 3. Ausgewählte Abstände und Winkel in **10** (Standardabweichungen in Klammern)

Abstände	(pm)	Winkel	($^\circ$)
P1 – P2	224.8(5)	P1 – C1 – Si1	131.7(2)
P1 – C1	167.4(5)	C1 – P1 – P2	120.0(2)
P2 – C2	190.1(5)	P1 – P2 – C2	105.4(2)
P2 – C3	190.0(5)	P1 – P2 – C3	104.5(2)
C1 – Si1	181.8(5)		

halb von 10°C zu beobachtenden Singulett, so daß Isochroniephänomene, wie von *Thomas* und *Riesel* beschrieben¹⁰, als Erklärungsmöglichkeit ausscheiden. Da **8a** bei oder oberhalb Raumtemperatur bislang nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, steht der endgültige Strukturbeweis durch Röntgenbeugungsanalyse für diese Substanz noch aus.

Zu einem ebenfalls überraschenden Befund gelangten wir bei der Umsetzung des Lithiummethanids **2** mit Chlordi-*tert*-butylphosphan (**5b**). Während **2** nach bisherigen Erfahrungen²⁾ mit substitutionsfähigen Elektrophilen unter C-Verknüpfung und Erhaltung der Phosphan-Struktur reagiert, erzwingt der sperrige Di-*tert*-butylphosphino-Rest eine Umstrukturierung in die Phosphoran-Form:



Die Struktur des *P*-Phosphinophosphorans **10** ergibt sich nicht nur aus den NMR-Daten (³¹P-NMR: 9.1 und 39.9 ppm, $J_{\text{PP}} = 293.5$ Hz), die überzeugende Analogien zu den *P*-Phosphinophosphoranen **6a**–**c** aufweisen, sondern auch aus der Röntgenbeugungsanalyse.

Auch bei dieser Verbindung kann man von einem Ylen sprechen, da der P=CH-Bindungsabstand mit 167.4 pm eindeutig in der Größenordnung bisher untersuchter P=C-Doppelbindungen liegt¹¹). Die Neigung zu Wittig-Austauschreaktionen ist bei **10** ebensowenig zu beobachten wie bei den Reihen **6a**–**l** und **8a**–**f**. Bei der in Substanz durchgeführten Thermolyse entstehen – vermutlich nach radikalischer Spaltung der P–P-Bindung – die drei möglichen Rekombinationsprodukte **11**, **12**, **13**.

12 und **13** lassen sich isolieren und durch NMR-Messungen identifizieren, während für **11** nur das AB-System im ³¹P-NMR-Spektrum als Indiz angegeben werden kann.

Molekülstrukturen der Verbindungen **6l**, **9**, **10***

Gemeinsam ist den drei Verbindungen **6l**, **9** und **10** das Strukturelement $\text{Ph}_2\text{P}=\text{C}$ –(SiCH_3). Daß es sich dabei tatsächlich um ylenartige Doppelbindungen handelt, zeigt der direkte Vergleich der gefundenen Bindungsabstände mit Werten bisher untersuchter Methylenphosphane (Werte in pm): **6l**: 169.4, **9**: 169,9, **10**: 167.4, 168–172¹¹).

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50501, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der für **10** geringfügig nach unten abweichende Wert läßt sich einerseits mit der geringeren sterischen Hinderung durch nur eine Trimethylsilyl-Gruppe am α -ständigen C-Atom erklären, andererseits aber auch mit der dadurch eingeschränkten Delokalisationsmöglichkeit, da die „Doppelbindungselektronen“, bildlich gesehen, in stärkerem Maße zwischen den Atomen P und C fixiert werden. Wendet man diese Überlegung auf die C – Si-Bindungsabstände an, gelangt man zu ähnlichen Resultaten. In **9**, das die Strukturelemente $P = C(\text{SiMe}_3)_2$ und $P - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ enthält, werden für die an das ylidische C-Atom gebundenen Gruppen Abstände von 183.4 und 185.0 pm gefunden, während am Phosphan-C-Atom mit 189.9 und 190.7 etwas größere Bindungsabstände vorliegen. Auch hier vermuten wir als Ursache den bereits oben erwähnten Delokalisationseffekt.

Diskussion

Die beschriebenen Reaktionen und Produkte zeigen einmal mehr den stabilisierenden Einfluß der Trimethylsilyl-Funktion auf ylidische Doppelbindungs-Systeme. Als maßgebende Faktoren betrachten wir die delokalisierenden Eigenschaften und die räumliche Ausdehnung dieser Gruppe, die in den Gleichungen (3), (4), (5) für die kinetische Steuerung des Reaktionsablaufes verantwortlich sein dürften. Dabei wird die Ausbildung der Ylen-Struktur nach dem Angriff des Elektrophils am Phosphor wahrscheinlich durch den delokalisierenden Einfluß der Silyl-Funktion begünstigt. Die Umwandlung nach Gl. (6) in das thermodynamisch stabilere Produktgemisch ist daher nichts weiter als eine logische Folge dieses Sachverhalts.

Das Ausbleiben von Wittig-Austauschreaktionen steht im Einklang mit den gefundenen $P = C$ -Bindungsabständen, die ausgeprägten Ylen-Charakter besitzen. So wird auch die unerwartete Stabilität der *P*-Acylphosphorane verständlich, deren Elektronenhaushalt vermutlich dem von 1,2-Diketonen entspricht.

Der Versuch, den beschriebenen Syntheseweg zur Darstellung anderer Ylide heranzuziehen (Ersatz der Phenyl- und Silylgruppen durch andere Reste), führte leider nur zu unbefriedigenden Ergebnissen, weswegen die in dieser Arbeit beschriebenen Substanzen wohl Singularitäten bleiben werden.

Variation der *P*- und *C*-ständigen Substituenten im Phosphan **5** führt bestenfalls zur gleichzeitigen Bildung *P*- und *C*-verknüpfter Substitutionsprodukte. Eine präparativ saubere Trennung der anfallenden Gemische konnten wir bislang in keinem einzigen Fall verwirklichen. Offenbar liegt also in der Trimethylsilyl-Funktion der einmalige Sonderfall eines Substituenten vor, dessen Auswirkungen auf Kinetik und Thermodynamik der aufgezeigten Reaktionsabläufe durch keine andere Substituentenkombination nachgeahmt werden kann.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Phosphan **1**⁴⁾, die *P*-Chlorphosphane **5b, c**¹²⁾ und die *P, P*-Dichlorphosphane **7e, f**¹²⁾ wurden nach literaturbekanntem Verfahren dargestellt. *n*-Butyllithium wurde in Form der handelsüblichen Lösungen eingesetzt. – *NMR-Spektren*: ³¹P-NMR: Varian CFT 20, FT 80 A, 32.4 MHz, H₃PO₄ ext.; ¹³C-NMR: Bruker WH 90, 22.6 MHz, TMs int.; ¹H-NMR: Bruker WH 90, Varian EM 390, 90.0 MHz, TMS int.; einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

[*Bis(trimethylsilyl)methyl*]diphenylphosphan (**3**): 50 g (2.1 mol) Magnesiumspäne werden in 250 ml Tetrahydrofuran (THF) zusammen mit 25 g (0.2 mol) (Chlormethyl)trimethylsilan vorgelegt. Die Grignard-Reaktion startet man durch Zugabe von 2 ml 1,2-Dibrommethan und leichtes Erwärmen des Substanzgemisches. Nach dem Anspringen werden die restlichen 200 g (1.8 mol) (Chlormethyl)trimethylsilan in 500 ml THF so zugetropft, daß die Lösung gerade nicht siedet. Nach vollständiger Zugabe läßt man abkühlen und tropft zügig 441 g (2 mol) Chlordiphenylphosphan (**5a**) in 500 ml *n*-Hexan zur Grignard-Lösung. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach erneutem Abkühlen wird von ausgefallenem Magnesiumchlorid abfiltriert, der Rückstand gründlich mit 300 ml *n*-Hexan gewaschen, das Filtrat eingengt und mit 250 ml Tetramethylethyldiamin (TMEDA) aufgenommen. Zu dieser Lösung tropft man 1250 ml (2 mol) einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan und läßt nach beendeter Zugabe über Nacht rühren. Dann werden 217 g (2 mol) Chlortrimethylsilan zugetropft. Zur vollständigen Umsetzung ist anschließendes zweistündiges Rückflußkochen erforderlich. Nach Abkühlung filtriert man vom ausgefallenen LiCl und nachgefallenen MgCl₂ ab, engt das Filtrat bis zur Trockene ein und nimmt den Rückstand in 800 ml kaltem Ethanol (–20°C) auf. Das dabei ausfallende Phosphan **3** wird abfiltriert und aus möglichst wenig Ethanol umkristallisiert. Ausb. ca. 500 g (73%), Schmp. 96°C. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆H₆/C₆D₆): $\delta = -18.3$ (s). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.9$ (s, SiC), 11.0 (d, *J*_{PC} = 49.4 Hz), 128.1–141.8 (m, Aromaten).

C₁₉H₂₉PSi₂ Ber. C 66.28 H 8.43 P 9.01 Si 16.28

Gef. C 66.16 H 8.63 P 8.94 Si 16.33

Lithium-[*bis(trimethylsilyl)methylen*]diphenylphosphoranid (**4**): 6.9 g (20 mmol) **3** werden in 50 ml Monoglyme gelöst und mit 50 ml (80 mmol) einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan langsam metalliert. Man läßt nach beendeter Zugabe 12 h rühren, filtriert den ausgefallenen, intensiv gelben Niederschlag ab und nimmt ihn in 200 ml *n*-Hexan auf. Die so erhaltene Suspension kann direkt zur Darstellung der Verbindungen **6a–l** und **8a–f** eingesetzt werden. Ausb. bis zu 95%.

Phosphorane **6a–l**: Zu 200 ml der Suspension von **4** tropft man bei Raumtemp. schnell 0.02 mol des betreffenden Halogenids. Weitere Reaktionsparameter finden sich bei der Beschreibung der einzelnen Substanzen. Man trennt das ausgefallene Lithiumhalogenid ab, engt das Filtrat bis zur Trockene ein und kristallisiert aus *n*-Hexan um. Ausb. zwischen 40 und 63%.

[*Bis(trimethylsilyl)methylen*](diphenylphosphino)diphenylphosphoran (**6a**): Nach Zugabe von 4.4 g (20 mmol) Chlordiphenylphosphan (**5a**) wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Schmp. 70°C (Zers.). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆H₆/C₆D₆): $\delta = -14.5$ (d, *J*_{PP} = 297.2 Hz, P–P), 22.5 (d, *J*_{PP} = 297.2 Hz, P=C). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 6.5$ (dd, *J*_{CSiCP} = 4.4 Hz, *J*_{CSiCPP} = 3.7 Hz, SiC), Signale des Ylid-C nicht vorhanden, 128.3–139.1 (m, Aromaten). – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.28$ (s, SiCH₃), 6.8–7.6 (m, Aromaten).

C₃₁H₃₈P₂Si₂ (528.8) Ber. C 70.40 H 7.24 P 11.75 Si 10.60

Gef. C 69.93 H 7.21 P 12.27 Si 9.50 Molmasse 508 (MS)

[*Bis(trimethylsilyl)methylen*](*di-tert-butylphosphino*)*diphenylphosphoran* (**6b**): Nach Zugabe von 2.9 g (20 mmol) Chlordi-*tert*-butylphosphan (**5b**) wird 8 h unter Rückfluß gekocht. Schmp. 63 °C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 22.6$ (d, $J_{\text{PP}} = 366.2$ Hz, P=C), 41.5 (d, $J_{\text{PP}} = 366.2$ Hz, P–P). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -2.4$ (dd, $J_{\text{CP}} = 63.4$ Hz, $J_{\text{CPP}} = 3.7$ Hz, C=P–P), 6.5 (d, $J_{\text{CSiCP}} = 3.2$ Hz, SiC), 32.0 (dd, $J_{\text{CCP}} = 12.6$ Hz, $J_{\text{CCPP}} = 5.1$ Hz, $\text{CH}_3\text{C–P–P}$), 38.7 (dd, $J_{\text{CP}} = 39.5$ Hz, $J_{\text{CPP}} = 4.4$ Hz, C–P–P), 128.3–141.2 (m, Aromaten). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.41$ (d, $J_{\text{HCSiCP}} = 1.0$ Hz, SiCH₃), 1.2 (dd, $J_{\text{HCCP}} = 5.0$ Hz, $J_{\text{HCCPP}} = 1.2$ Hz, $\text{CH}_3\text{C–P–P}$), 7.1–8.3 (m, Aromaten).

[*Bis(trimethylsilyl)methylen*](*dicyclohexylphosphino*)*diphenylphosphoran* (**6c**): Nach Zugabe von 4.6 g (20 mmol) Chlordicyclohexylphosphan (**5c**) wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Schmp. 75 °C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = -7.4$ (d, $J_{\text{PP}} = 283.3$ Hz, P–P), 27.0 (d, $J_{\text{PP}} = 283.3$ Hz, P=C). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.4$ (pt, $J_{\text{CSiCP}} + J_{\text{CSiCPP}} = 5.2$ Hz, SiCH₃), Signale des Ylid-C nicht vorhanden, Signale im Aliphaten-Bereich nicht interpretierbar, 128.6–139.0 (m, Aromaten). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.29$ (s, SiCH₃), 1.76 (m, Cyclohexyl), 6.9–8.1 (m, Aromaten).

[*Bis(trimethylsilyl)methylen*]*methyldiphenylphosphoran* (**6d**): Nach Zugabe von 2.8 g (20 mmol) Methyliodid (**5d**) wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Schmp. 49 °C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 9.6$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): Signale des Ylid-C nicht vorhanden, $\delta = 6.2$ (d, $J_{\text{CSiCP}} = 3.7$ Hz, SiCH₃), 20.5 (d, $J_{\text{CP}} = 61.5$ Hz, $\text{CH}_3\text{–P}$), 128.2 (d, $J_{\text{CCCP}} = 11.0$ Hz, C-3 in Phenyl), 130.7 (d, $J_{\text{CCCCP}} = 2.2$ Hz, C-4 in Phenyl), 132.4 (d, $J_{\text{CCP}} = 9.5$ Hz, C-2 in Phenyl), 136.8 (d, $J_{\text{CP}} = 78.5$ Hz, C-1 in Phenyl). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.27$ (s, SiCH₃), 1.68 (d, $J_{\text{HCP}} = 12.0$ Hz, CH_3P), 6.8–8.0 (m, Aromaten).

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{PSi}_2$ (358.6) Ber. C 66.99 H 8.71 P 8.64 Si 15.66

Gef. C 66.89 H 8.81 P 8.17 Si 15.80 Molmasse 358 (MS)

[*Bis(trimethylsilyl)methylen*]*ethylidiphenylphosphoran* (**6e**): Nach Zugabe von 2.2 g (20 mmol) Ethylbromid (**5e**) wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Schmp. 65 °C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 18.4$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): Signale des Ylid-C nicht vorhanden, $\delta = 6.2$ (d, $J_{\text{CSiCP}} = 3.7$ Hz, SiCH₃), 8.3 (d, $J_{\text{CCP}} = 4.4$ Hz, CH_3CP), 25.6 (d, $J_{\text{CP}} = 59.6$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}$), 128.2 (d, $J_{\text{CCCP}} = 10.3$ Hz, C-3 in Phenyl), 130.2 (d, $J_{\text{CCCCP}} = 2.2$ Hz, C-4 in Phenyl), 132.4 (d, $J_{\text{CCP}} = 8.8$ Hz, C-2 in Phenyl), 136.7 (d, $J_{\text{CP}} = 78.4$ Hz, C-1 in Phenyl). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.16$ (s, SiCH₃), 1.5 (m, C_2H_5), 6.8–8.0 (m, Aromaten).

[*Bis(trimethylsilyl)methylen*]*diphenylpropylphosphoran* (**6f**): Nach Zugabe von 2.5 g (20 mmol) *n*-Propylbromid (**5f**) wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Schmp. 70 °C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 16.3$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -4.8$ (d, $J_{\text{CP}} = 65.9$, C=P), 6.2 (d, $J_{\text{CSiCP}} = 3.7$ Hz, SiCH₃), 15.7 (d, $J_{\text{CCP}} = 16.8$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 17.9 (d, $J_{\text{CCCP}} = 2.9$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 34.4 (d, $J_{\text{CP}} = 58.6$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 128.2 (d, $J_{\text{CCCP}} = 11.0$ Hz, C-3 in Phenyl), 130.6 (d, $J_{\text{CCCCP}} = 2.2$ Hz, C-4 in Phenyl), 132.5 (d, $J_{\text{CCP}} = 8.8$ Hz, C-2 in Phenyl), 136.7 (d, $J_{\text{CP}} = 78.4$, C-1 in Phenyl). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.20$ (s, SiCH₃), 1.17 (m, *n*-C₃H₇), 6.8–7.8 (m, Aromaten).

[*Bis(trimethylsilyl)methylen*]*isopropyldiphenylphosphoran* (**6g**): Nach Zugabe von 2.5 g (20 mmol) Isopropylbromid (**5g**) wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Schmp. 59 °C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 26.9$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -3.2$ (d, $J_{\text{CP}} = 66.7$ Hz, C=P), 6.4 (d, $J_{\text{CSiCP}} = 3.7$ Hz, SiCH₃), 19.0 (d, $J_{\text{CCP}} = 1.5$ Hz, $\text{CH}_3\text{C–P}$), 27.3 (d, $J_{\text{CP}} = 48.3$ Hz, CH–P), 128.2 (d, $J_{\text{CCCP}} = 10.3$ Hz, C-3 in Phenyl), 130.6 (d, $J_{\text{CCCCP}} = 2.9$ Hz, C-4 in Phenyl), 135.4 (d, $J_{\text{CCP}} = 8.8$ Hz, C-2 in Phenyl), 138.0 (d, $J_{\text{CP}} = 48.3$ Hz, C-1 in Phenyl). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.19$ (s, SiCH₃), 1.00 (m, $\text{CH}_3\text{–CH–P}$), 6.9–8.1 (m, Aromaten).

[Bis(trimethylsilyl)methylen]butyldiphenylphosphoran (6h): Nach Zugabe von 1.85 g (20 mmol) *n*-Butylchlorid (**5h**) wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Schmp. 80 °C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$): $\delta = 16.4$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): Signale des Ylid-C nicht vorhanden, $\delta = 5.7$ (d, $J_{\text{CSiCP}} = 4.4$ Hz, SiCH_3), 13.8 (s, CH_3 in *n*-Butyl), 24.3 (d, $J_{\text{CCP}} = 16.1$ Hz, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 26.3 (d, $J_{\text{CCCP}} = 4.4$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 31.9 (d, $J_{\text{CP}} = 58.6$ Hz, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{P}$), 128.1 (d, $J_{\text{CCCP}} = 10.9$ Hz, C-3 in Phenyl), 130.5 (d, $J_{\text{CCCCP}} = 2.9$ Hz, C-4 in Phenyl), 132.3 (d, $J_{\text{CCP}} = 8.8$ Hz, C-2 in Phenyl), 136.6 (d, $J_{\text{CP}} = 79.1$ Hz, C-1 in Phenyl). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.27$ (s, SiCH_3), 1.6 (m, *n*-Butyl), 6.9–8.1 (m, Aromaten).

[Bis(trimethylsilyl)methylen]diphenyl(trimethylsilylmethyl)phosphoran (6i): Nach Zugabe von 2.45 g (20 mmol) (Chlormethyl)trimethylsilan (**5i**) wird 1 h unter Rückfluß gekocht. Schmp. 47 °C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 14.7$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -4.7$ (d, $J_{\text{CP}} = 65.2$ Hz, C=P), 1.2 (d, $J_{\text{CSiCP}} = 2.9$ Hz, $\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{P}$), 6.5 (d, $J_{\text{CSiCP}} = 3.7$ Hz, $\text{CH}_3\text{SiC}=\text{P}$), 21.9 (d, $J_{\text{CP}} = 52.7$ Hz, CH_2P), 128.2 (d, $J_{\text{CCCP}} = 11.0$ Hz, C-3 in Phenyl), 130.7 (d, $J_{\text{CCCCP}} = 3.1$ Hz, C-4 in Phenyl), 132.7 (d, $J_{\text{CCP}} = 10.2$ Hz, C-2 in Phenyl), 137.9 (d, $J_{\text{CP}} = 79.1$ Hz, C-1 in Phenyl). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0$ (s, CH_3SiCP), 0.21 (s, $\text{CH}_3\text{SiC}=\text{P}$), 1.48 (d, $J_{\text{HCP}} = 16.8$ Hz, CH_2P), 6.9–7.9 (m, Aromaten).

Benzoyl[bis(trimethylsilyl)methylen]diphenylphosphoran (6j): Nach Zugabe von 2.8 g (20 mmol) Benzoylchlorid (**5j**) wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Öl. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 12.7$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.7$ (d, $J_{\text{CP}} = 55.3$ Hz, C=P), 6.1 (d, $J_{\text{CSiCP}} = 3.4$ Hz, SiCH_3), 126.9–135.3 (m, Aromaten), 215.3 (d, $J_{\text{CP}} = 47.9$ Hz, COP). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.18$ (s, SiCH_3), 6.9–8.3 (m, Aromaten).

[Bis(trimethylsilyl)methylen]diphenylpivaloylphosphoran (6k): Nach Zugabe von 1.85 g (20 mmol) Pivaloylchlorid (**5k**) eine Stunde bei Raumtemp. rühren. Öl. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 19.4$ (s).

[Bis(trimethylsilyl)methylen]diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphoran (6l): Nach Zugabe von 3.65 g (20 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (**5l**) wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Schmp. 108 °C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 20.5$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.3$ (d, $J_{\text{CP}} = 54.0$ Hz, C=P), 6.2 (d, $J_{\text{CSiCP}} = 3.8$ Hz, SiCH_3), 20.9 (s, 2,6- CH_3 in Benzoyl), 21.0 (s, 4- CH_3 in Benzoyl), 128.0 (d, $J_{\text{CCCP}} = 10.9$ Hz, C-3 in Phenyl), 129.9 (d, $J_{\text{CCP}} = 3.0$ Hz, C-2 in Benzoyl), 130.4 (s, C-4 in Benzoyl), 131.4 (d, $J_{\text{CCCCP}} = 2.9$, C-4 in Phenyl), 134.4 (d, $J_{\text{CCP}} = 8.9$, C-2 in Phenyl), 134.6 (s, C-2 in Benzoyl), 135.5 (s, C-1 in Benzoyl), 138.8 (d, $J_{\text{CP}} = 41.2$ Hz, C-1 in Phenyl), 216.1 (d, $J_{\text{CP}} = 49.6$, COP). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.25$ (s, SiCH_3), 1.96 (s, 4- CH_3 in Benzoyl), 2.07 (s, 2,6- CH_3 in Benzoyl), 6.61 (s, C-3 in Benzoyl), 6.9–8.1 (m, Aromaten). – IR (KBr): 1680 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{OPSi}_2$ (490.8) Ber. C 70.97 H 8.01 O 3.26 P 6.31 Si 11.45

Gef. C 70.93 H 8.01 O 3.03 P 6.14 Si 11.40 Molmasse 490 (MS)

Röntgenstrukturanalyse von 6l: Geeignete Kristalle entstehen bei der Kristallisation des Produkts aus *n*-Hexan. $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{OPSi}_2$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Fdd2* mit den Gitterkonstanten $a = 4403.2(9)$ pm, $b = 2686.8(8)$ pm, $c = 993.6(4)$ pm. Das Zellvolumen beträgt $11755.1(62) \times 10^6$ pm³ und die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle $Z = 16$. Daraus errechnet sich eine Dichte von 1.11 g/cm³. Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) wurden im Bereich $3^\circ < 2\theta < 53^\circ$ 5849 unabhängige Reflexe vermessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator).

Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 1840 Strukturfaktoren mit $F > 5\sigma(F)$ zur Lösung der Struktur verwendet. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden mit Direkten Methoden (SHELXTL) bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Lagen der Phenyl-Wasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Ver-

feinerung festgehalten. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom herumgeführt. Der *R*-Wert konvergierte bei Verfeinerung von 325 Parametern gegen 0.071 ($R_w = 0.049$, $w = 1/\sigma^2(F_0)$). Es wurden Streufaktoren für ungeladene Atome (International Tables) verwendet.

Tab. 4. Atomparameter ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)^{*} für **61**

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Si(1)	254(1)	1020(1)	8890(3)	52(1)*	C(13)	773(2)	3129(3)	5405(12)	41(4)*
C(71)	265(3)	574(4)	10363(10)	82(6)*	C(12)	737(2)	2829(3)	4295(10)	49(4)*
C(72)	172(3)	1641(3)	9660(12)	82(6)*	C(11)	775(2)	2322(3)	4297(8)	48(4)*
C(73)	-93(2)	809(4)	7892(11)	71(5)*	C(10)	855(2)	2113(4)	5550(9)	43(4)*
Si(2)	958(1)	769(1)	8796(4)	47(1)*	C(25)	832(2)	541(3)	3938(9)	47(4)*
C(74)	944(3)	75(3)	9154(10)	79(5)*	C(24)	866(2)	99(3)	3265(9)	57(4)*
C(75)	1018(2)	1096(4)	10443(10)	74(5)*	C(23)	755(2)	-349(3)	3795(10)	61(4)*
C(76)	1328(2)	857(4)	7881(11)	66(5)*	C(22)	626(2)	-351(3)	5050(8)	60(4)*
P(1)	623(1)	1092(1)	6234(3)	34(1)*	C(21)	598(2)	90(3)	5758(8)	46(4)*
C(1)	613(2)	992(3)	7917(8)	37(3)*	C(20)	701(2)	538(3)	5102(9)	30(4)*
C(2)	919(2)	1564(3)	5615(10)	36(4)*	C(35)	178(2)	1817(4)	6045(12)	75(6)*
O(1)	1164(2)	1401(2)	5247(7)	54(3)*	C(34)	-78(3)	2033(4)	5487(11)	88(6)*
C(3)	988(2)	2188(3)	8083(8)	59(5)*	C(33)	-222(2)	1817(4)	4390(12)	108(6)*
C(4)	743(3)	2018(4)	3054(10)	73(5)*	C(32)	-120(2)	1369(4)	3899(11)	95(6)*
C(5)	736(2)	3695(3)	5312(10)	71(5)*	C(31)	135(2)	1144(4)	4419(10)	70(5)*
C(15)	893(2)	2398(3)	6728(8)	44(4)*	C(30)	278(2)	1362(3)	5509(9)	38(4)*
C(14)	846(2)	2915(4)	6617(10)	45(5)*					

* Die Temperaturfaktoren sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors der Formel $-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + \dots + 2hka^*b^* U_{12})$.

Phosphorane (8a–f): Zu 200 ml der Suspension von **4** tropft man bei Raumtemp. langsam 0.01 mol des betreffenden Dihalogenis **7a–f** in 100 ml Benzol. Man arbeitet wie bei den Phosphoranen **6a–l** auf. Ausbeuten zwischen 40 und 70%.

Bis(diphenyl[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphoranyl)methan (8a): Fällung des Reaktionsproduktes bei Raumtemp. mit *n*-Hexan. Schmp. 76 °C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 18.7$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.27$ (s, SiCH_3), 7.1 (pt, $J_{\text{CSiCP}} + J_{\text{CSiCPCP}} = 3.7$ Hz, SiCH_3), Signale der Gerüst-C-Atome bei Hochauflösung nicht eindeutig zuzuordnen, 128.1–139.2 (m, Aromaten). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.05$ (s, SiCH_3), 0.31 (s, SiCH_3), 1.22 (m, CH_2 -Brücke), 6.8–8.0 (m, Aromaten).

$\text{C}_{39}\text{H}_{58}\text{P}_2\text{Si}_4$ (701.2) Ber. C 66.81 H 8.34 P 8.83 Si 16.02

Gef. C 66.67 H 8.28 P 8.78 Si 15.70 Molmasse 700 (MS)

1,2-Bis(diphenyl[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphoranyl)ethan (8b): Schmp. 113 °C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 16.1$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -4.2$ (d, $J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, C=P), 6.5 (s, SiCH_3), 27.5 (pt, $J_{\text{CP}} + J_{\text{CCP}} = 50.4$ Hz, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 126.6 (pt, $J_{\text{CCCP}} + J_{\text{CCCPCP}} = 10.4$ Hz, C-3 in Phenyl), 131.1 (s, C-4 in Phenyl), 132.5 (pt, $J_{\text{CCP}} + J_{\text{CCPCP}} = 11.2$ Hz, C-2 in Phenyl), 136.4 (d, $J_{\text{CP}} = 39.5$ Hz, C-1 in Phenyl). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.20$ (s, SiCH_3), 2.77 (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 7.0–7.8 (m, Aromaten).

1,3-Bis(diphenyl[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphoranyl)propan (8c): Schmp. 154 °C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 15.4$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): Signale des Ylid-C nicht vorhanden, $\delta = 6.3$ (d, $J_{\text{CSiCP}} = 1.7$ Hz, SiCH_3), 20.3 (t, $J_{\text{CCP}} = 7.9$ Hz, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 29.6 (q, $J_{\text{CP}} = 35.7$ Hz, $J_{\text{CCCP}} = 5.2$ Hz, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 128.5 (d, $J_{\text{CCCP}} = 10.2$ Hz, C-3 in Phenyl), 130.9 (s, C-4 in Phenyl), 132.0 (d, $J_{\text{CCP}} = 13.3$ Hz, C-2 in Phenyl), 136.5 (d, $J_{\text{CP}} = 40.5$ Hz, C-1 in Phenyl). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.27$ (s, SiCH_3), 2.4 (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 6.9–8.1 (m, Aromaten).

Bis(diphenyl[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphoranyl)phenylphosphan (8d): Schmp. 124 °C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = -35.2$ (A_2B , $J = 441.2$ Hz), 8.1 (A_2B , $J = 441.2$ Hz), Nachweis des A_2B -Systems durch Simulation. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): Signale des Ylid-C nicht vorhanden, $\delta = 5.9$ (d, $J_{\text{CSiCP}} = 1.1$ Hz, SiCH_3), 125.3–140.2 (m, Aromaten). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.18$ (s, SiCH_3), 6.6–8.2 (m, Aromaten).

$\text{C}_{44}\text{H}_{61}\text{P}_3\text{Si}_4$ (795.2) Ber. C 66.46 H 7.73 P 11.68 Si 14.13

Gef. C 66.39 H 7.75 P 11.83 Si 13.25 Molmasse 794 (MS)

tert-Butylbis(diphenyl[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphoranyl)phosphan (8e): Schmp. 107 °C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 15.6$ (A_2B , $J = 422.9$ Hz), 17.6 (A_2B , $J = 422.9$ Hz), Nachweis des A_2B -Systems durch Simulation. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): Signale des Ylid-C nicht vorhanden, $\delta = 6.1$ (s, SiCH_3), 31.9 (q, $J_{\text{CCP}} = 11.8$ Hz, $\text{CH}_3\text{C}-\text{P}$, $J_{\text{CCPP}} = 5.3$ Hz, $\text{CH}_3\text{CP}-\text{P}$), 35.3 (q, $J_{\text{CP}} = 33.6$ Hz, CH_3CP , $J_{\text{CPP}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}_3\text{CP}-\text{P}$), 128.1–136.4 (m, Aromaten).

Cyclohexylbis(diphenyl[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphoranyl)phosphan (8f): Schmp. 131 °C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = -23.3$ (A_2B , $J = 417.3$ Hz), 220.2 (A_2B , $J = 417.3$ Hz), Nachweis des A_2B -Systems durch Simulation. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): Signale des Ylid-C nicht vorhanden, $\delta = 6.2$ (d, $J_{\text{CSiCP}} = 2.1$ Hz, SiCH_3), Zuordnung der Signale im Alkyl- und Aromatenbereich nicht möglich.

[Bis(trimethylsilyl)methylen]([bis(trimethylsilyl)methyl]diphenylphosphoranylidemethyl)diphenylphosphoran (9): Schmp. 79 °C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_7\text{H}_8/\text{C}_7\text{D}_8$; $T = 10^\circ\text{C}$): $\delta = 19.2$ (d, $J_{\text{PCP}} = 5.6$ Hz, $\text{PCH}=\text{P}$), 19.8 (d, $J_{\text{PCP}} = 5.6$ Hz, $\text{PCH}=\text{P}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_7D_8 ; $T = 10^\circ\text{C}$) und ^1H -NMR (C_7D_8 ; $T = 10^\circ\text{C}$) wie bei **8a**.

Röntgenstrukturanalyse von 9: $\text{C}_{39}\text{H}_{58}\text{P}_2\text{Si}_4$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 1226.2(2)$ pm, $b = 1316.5(2)$ pm, $c = 1339.5(3)$ pm, $\alpha = 92.76(2)$, $\beta = 90.70(2)$, $\gamma = 106.10(1)$. Das Zellvolumen beträgt $2074.4(6) \times 10^6$ pm³ und die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle $Z = 2$. Daraus errechnet sich eine Dichte von 1.12 g/cm³. Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) wurden im Bereich $3^\circ < 2\theta < 45^\circ$ 5438 unabhängige Reflexe vermessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Nach

Tab. 5. Atomparameter ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA} \cdot 10^3$, Definition wie in Tab. 4) für **9**

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
P(1)	8574(1)	7317(1)	7643(1)	36(1)*	C(22)	11881(4)	8272(4)	8641(3)	72(2)*
P(2)	6708(1)	8272(1)	6667(1)	35(1)*	C(21)	10758(3)	7705(3)	8431(3)	54(2)*
Si(3)	7290(1)	10556(1)	5764(1)	50(1)*	C(20)	10048(3)	8129(3)	7860(3)	39(1)*
Si(4)	6429(1)	10190(1)	8019(1)	52(1)*	C(45)	5347(3)	6602(3)	7646(3)	52(2)*
Si(1)	7991(1)	5057(1)	8472(1)	57(1)*	C(44)	4333(4)	5935(3)	7924(3)	77(2)*
Si(2)	8073(1)	7117(1)	9836(1)	55(1)*	C(43)	3315(4)	6055(4)	7605(3)	73(2)*
C(3)	6517(3)	9596(3)	6705(3)	38(1)*	C(42)	3294(3)	6868(3)	7007(3)	63(2)*
C(11)	7631(3)	5891(3)	6058(3)	49(2)*	C(41)	4302(3)	7539(3)	6720(3)	50(2)*
C(12)	7634(4)	5346(3)	5149(3)	64(2)*	C(40)	5340(3)	7410(3)	7030(3)	38(1)*
C(13)	8632(4)	5500(4)	4639(3)	75(2)*	C(1)	7862(3)	8267(3)	7371(3)	39(1)*
C(14)	9618(4)	6182(3)	5025(3)	64(2)*	C(37)	7047(4)	11891(3)	5995(3)	71(2)*
C(15)	9615(3)	6721(3)	5936(3)	50(2)*	C(46)	5797(4)	9178(3)	8928(3)	68(2)*
C(10)	8616(3)	6583(3)	6465(3)	40(2)*	C(36)	8856(3)	10765(3)	5806(4)	76(2)*
C(2)	8177(3)	6489(3)	8589(3)	43(2)*	C(16)	6552(4)	4264(3)	7987(4)	97(3)*
C(31)	7864(3)	8070(3)	4939(3)	43(2)*	C(47)	7856(3)	10994(3)	8486(3)	80(2)*
C(32)	7977(3)	7779(3)	3949(3)	60(2)*	C(17)	8110(4)	4453(4)	9700(3)	91(2)*
C(33)	7048(4)	7261(4)	3376(3)	75(2)*	C(26)	8528(4)	8600(3)	9895(3)	77(2)*
C(34)	5996(4)	7006(4)	3787(3)	77(2)*	C(38)	6683(4)	10119(3)	4480(3)	68(2)*
C(35)	5868(3)	7277(3)	4779(3)	58(2)*	C(27)	6578(3)	6681(4)	10296(3)	88(2)*
C(30)	6803(3)	7824(3)	5368(3)	37(1)*	C(48)	5434(4)	11045(3)	7969(4)	78(2)*
C(25)	10476(3)	9123(3)	7508(3)	55(2)*	C(18)	9050(4)	4617(3)	7690(3)	77(2)*
C(24)	11595(4)	9701(4)	7729(3)	64(2)*	C(28)	9009(4)	6832(4)	10843(3)	87(2)*
C(23)	12264(4)	9263(4)	8283(4)	78(2)*					

Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 3813 Strukturfaktoren mit $F > 4\sigma(F)$ zur Lösung der Struktur verwendet. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden mit Direkten Methoden (SHELXTL) bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Lagen der Phenyl-Wasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom herumgeführt. Der R -Wert konvergierte bei Verfeinerung von 448 Parametern gegen 0.049 ($R_w = 0.040$, $w = 1/\sigma^2$). Es wurden Streufaktoren für ungeladene Atome (International Tables) verwendet.

[Di-*tert*-butylphosphino]diphenyl(trimethylsilylmethylen)phosphoran (10): 13.6 g (50 mmol) Diphenyl(trimethylsilylmethyl)phosphan (1) werden in 10 ml *n*-Hexan gelöst und mit 10 ml Tetramethylethylendiamin versetzt. Zu dieser Lösung tropft man bei Raumtemp. 37 ml (55 mmol) einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan. Man läßt nach beendeter Zugabe abkühlen und tropft bei 0°C eine Lösung von 9.1 g (50 mmol) Chlordi(*tert*-butyl)phosphan (5b) in 50 ml *n*-Hexan zu. Die Reaktionslösung wird 24 h bei Raumtemp. gerührt, und das Lithiumchlorid abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches wird der verbleibende gelbe Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 75%. Schmp. 104°C (Zers.). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 9.1$ (d, $J_{\text{PP}} = 293.5$ Hz, P-P), 39.9 (d, $J_{\text{PP}} = 293.8$ Hz, P=C). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -2.8$ (dd, $J_{\text{CP}} = 68.7$ Hz, $J_{\text{CPP}} = 3.9$ Hz, C=P-P), 5.0 (dd, $J_{\text{CSiCP}} = 3.1$ Hz, SiCH₃), 32.2 (dd, $J_{\text{CCP}} = 12.7$ Hz, $J_{\text{CCPP}} = 5.5$ Hz, CH₃CP-P), 36.2 (dd, $J_{\text{CP}} = 31.2$ Hz, $J_{\text{CPP}} = 4.3$ Hz, CH₃CP-P), 128.1 (d, $J_{\text{CCCP}} = 10.5$ Hz, C-3 in Phenyl), 130.4 (d, $J_{\text{CCCCP}} = 2.4$ Hz, C-4 in Phenyl), 133.7 (dd, $J_{\text{CCP}} = 8.7$ Hz, $J_{\text{CCPP}} = 2.3$ Hz, C-2 in Phenyl), 140.1 (dd, $J_{\text{CP}} = 67.6$ Hz, $J_{\text{CPP}} = 15.2$ Hz, C-1 in Phenyl). - ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.37$ (d, $J_{\text{CSiCP}} = 1.0$ Hz, SiCH₃), 1.22 (dd, $J_{\text{HCCP}} = 5.0$ Hz, $J_{\text{HCCPP}} = 1.0$ Hz, CH₃CP-P), 1.35 (dd, $J_{\text{HCP}} = 22.0$ Hz, $J_{\text{HCPP}} = 4.1$ Hz, HC=P-P), 7.1-8.5 (m, Aromaten).

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Si}$ (416.6) Ber. C 69.19 H 9.19 P 14.87 Si 6.74

Gef. C 69.06 H 9.24 P 14.90 Si 6.53 Molmasse 426 (MS)

Tab. 6. Atomparameter ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA} \cdot 10^3$, Definition wie in Tab. 4) für 10

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
P(1)	9713(1)	1028(1)	2535(1)	31(1)*	C(51)	9975(5)	1850(1)	1413(3)	38(3)*
P(2)	9003(1)	82(1)	1957(1)	36(1)*	C(50)	8820(5)	1391(1)	1244(3)	32(3)*
Si	13013(1)	1888(1)	4618(1)	39(1)*	C(1)	12032(5)	1215(1)	3776(3)	33(3)*
C(3)	11144(5)	-165(1)	2144(3)	43(3)*	C(7)	15358(5)	2113(2)	5042(4)	75(4)*
C(45)	5782(4)	1311(1)	1521(3)	46(3)*	C(6)	11171(5)	2518(1)	3836(3)	60(4)*
C(44)	4448(5)	1450(1)	1585(3)	57(3)*	C(2)	9135(5)	-325(1)	3008(3)	43(3)*
C(43)	5106(5)	1529(1)	2626(3)	54(4)*	C(21)	7155(5)	-192(1)	2646(3)	60(4)*
C(42)	7114(5)	1462(1)	3618(3)	50(3)*	C(22)	10920(5)	-185(2)	4285(3)	60(4)*
C(41)	8456(5)	1317(1)	3557(3)	39(3)*	C(23)	9124(6)	-991(1)	2815(3)	62(4)*
C(40)	7817(4)	1242(1)	2511(2)	31(3)*	C(31)	13173(5)	-295(2)	3358(3)	65(4)*
C(55)	7125(5)	1215(1)	121(3)	43(3)*	C(8)	13785(6)	1799(2)	6017(3)	61(4)*
C(54)	6617(5)	1494(1)	-795(3)	50(3)*	C(32)	10392(6)	-724(2)	1403(3)	75(5)*
C(53)	7780(5)	1952(1)	-605(3)	52(3)*	C(33)	11483(6)	311(2)	1635(3)	66(4)*
C(52)	9455(5)	2130(1)	492(3)	48(3)*					

Röntgenstrukturanalyse von 10: Geeignete Kristalle entstehen bei der Kristallisation des Produktes aus *n*-Hexan. $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Si}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 945.1(1)$ pm, $b = 2267.4(3)$ pm, $c = 1662.5(2)$ pm, $\beta = 135.38(1)$. Das Zellvolumen beträgt $2502.5(5) \times 10^6$ pm³ und die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle $Z = 4$. Daraus errechnet sich eine Dichte von 1.11 g/cm³. Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) wurden im Bereich $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 3837 unabhängige Reflexe vermessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden

2730 Strukturfaktoren mit $F > 4\sigma(F)$ zur Lösung der Struktur verwendet. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden mit Direkten Methoden (SHELXTL) bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Lagen der Phenyl-Wasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom herumgeführt. Der R -Wert konvergierte bei Verfeinerung von 271 Parametern gegen 0.047 ($R_w = 0.039$, $w = 1/\sigma^2$). Es wurden Streufaktoren für ungeladene Atome (International Tables) verwendet.

[(Di-tert-butylphosphino)(trimethylsilyl)methyl]diphenylphosphan (13): In einer Kurzweg-Destillationsapparatur werden einige g des Phosphorans **10** 20 min bei 0.1 Torr auf 150°C erhitzt. Dabei destilliert allmählich Tetra-*tert*-butyldiphosphan (**12**) (Sdp. 140°C/0.1 Torr) ab. Darauf erhöht man sukzessive die Badtemp., bis **13** bei 170°C als blaßgelbe Flüssigkeit übergeht. Ausb. 43%. Sdp. 170°C/0.1 Torr. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = -6.8$ (d, $J_{\text{PCP}} = 7.7$ Hz, PPh_2), 40.4 (d, $J_{\text{PCP}} = 7.8$ Hz, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) (' nach Multiplizität und Kopplungskonstante J kennzeichnet diastereotope Gruppen): $\delta = 2.8$ (d, $J_{\text{CSiCP}} = 10.2$ Hz, SiCH_3), 16.5 (q, $J_{\text{CP}} = 68.9$ Hz, $J_{\text{CP}} = 64.3$ Hz, PCHP), 30.7 (dd, $J_{\text{CCP}} = 14.5$ Hz, $J_{\text{CCPCP}} = 9.0$ Hz, CH_3CPCP), 32.1 (dd', $J'_{\text{CCP}} = 15.5$ Hz, $J'_{\text{CCPCP}} = 9.0$ Hz, CH_3CPCP), Signale der quartären *t*Bu-C-Atome verdeckt, 126.5 (s, C-4 in Phenyl), 127.8 (s', C-4 in Phenyl), 128.2 (d, $J_{\text{CCCP}} = 4.4$ Hz, C-3 in Phenyl), 128.6 (d', $J'_{\text{CCCP}} = 2.0$ Hz, C-3 in Phenyl), 132.8 (d, $J_{\text{CCP}} = 20.6$ Hz, C-2 in Phenyl), 135.3 (d', $J'_{\text{CCP}} = 20.7$, C-2 in Phenyl), 139.8 (d, $J_{\text{CP}} = 21.9$ Hz, C-1 in Phenyl), 141.0 (d', $J'_{\text{CP}} = 14.6$ Hz, C-1 in Phenyl). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.18$ (s, SiCH_3), 1.27 (d, $J_{\text{HCCP}} = 12.3$ Hz, CH_3CP), 1.72 (d', $J'_{\text{HCCP}} = 12.9$ Hz, CH_3CP), 2.05 (pt, $J_{\text{HCP}} + J_{\text{HCP}} = 9.2$ Hz, PCHP), 6.8–7.8 (m, Aromaten).

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Si}$ (416.6) Ber. C 69.19 H 9.19 P 14.87 Si 6.74

Gef. C 69.45 H 8.93 P 15.04 Si 6.33 Molmasse 416 (MS)

- 1) R. Appel, *Angew. Chem.* **87**, 863 (1975); *Angew. Chem., Ind. Ed. Engl.* **14**, 801 (1975).
- 2) R. Appel und H. F. Schöler, *Chem. Ber.* **112**, 1068 (1979).
- 3) R. Appel, J. Peters und R. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475**, 18 (1981).
- 4) W. Hewertson und H. R. Watson, *J. Chem. Soc. (London)* **1962**, 1940.
- 5) G. Haubrich, Dissertation Univ. Bonn 1982.
- 6) R. Appel und G. Haubrich, *Angew. Chem.* **92**, 206 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 213 (1980).
- 7) R. Appel, M. Wander und F. Knoll, *Chem. Ber.* **112**, 1093 (1979).
- 8) H. H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1171 (1979).
- 9) K. Issleib und O. Löw, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **346**, 241 (1976).
- 10) B. Thomas und L. Riesel, *Z. Chem.* **9**, 339 (1980).
- 11) R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93**, 771 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 731 (1981).
- 12) K. Issleib und W. Seidel, *Chem. Ber.* **92**, 2681 (1959).

[235/83]